

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-190483
(43)Date of publication of application : 26.07.1990

(51)Int.Cl. C23C 28/00

(21)Application number : 01-008623 (71)Applicant : NIPPON STEEL CORP
(22)Date of filing : 19.01.1989 (72)Inventor : NOMOTO TETSUYA
HOTTA TAKASHI

(54) GALVANIZED STEEL SHEET HAVING SUPERIOR PRESS FORMABILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the steel sheet having considerably reduced charge resistance at the time of press forming, reducing the fracture phenomena of press- formed products and remarkably enhancing the productivity and yield of press- formed products by forming an oxide coating film on the surface of a galvanized steel sheet.

CONSTITUTION: An oxide coating film is formed on the surface of a galvanized steel sheet independently of the kind of the galvanized steel sheet to obtain a galvanized steel sheet having superior press formability. A Zn- or Fe-based oxide coating film is preferably formed by oxidizing the surface of the Zn layer of the galvanized steel sheet by electrolytic oxidation, immersion or coating oxidation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 平2-190483

⑬ Int. Cl.⁵
C 23 C 28/00

識別記号 庁内整理番号
B 6813-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)7月26日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 プレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板

⑯ 特 願 平1-8623

⑰ 出 願 平1(1989)1月19日

⑱ 発明者 野本 徹也 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内

⑲ 発明者 堀田 孝 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内

⑳ 出願人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉑ 代理人 弁理士 吉島 寧

明細書

1. 発明の名称

プレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板

2. 特許請求の範囲

(1) 亜鉛めっき鋼板の表面に酸化物皮膜を形成せしめた、プレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板。

(2) 亜鉛めっき鋼板の表面に、ZnO を主体とする酸化膜を ZnO量で 30~3000 mg/m² (片面あたり) 形成せしめたプレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板。

(3) 亜鉛めっき鋼板のめっき層表面を電解酸化、浸漬酸化又は塗布酸化処理により亜鉛又は鉄を主体とする酸化物を形成せしめることを特徴とする請求項1に記載のプレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(4) めっき層表面が固相状態または、めっき層表面が合金化し粗面化後、加熱し ZnO を主体とする酸化膜を生成せしめることを特徴とする請求項2に記載のプレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、プレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板に関するものである。

(従来技術及び発明が解決しようとする課題)

亜鉛めっき鋼板は冷延鋼板に比べてプレス成形性が劣化することがすでに知られている。その原因は、めっき層が地鉄の変形を拘束すためと考えられている。また、亜鉛めっき鋼板のプレス成形性を向上させる手段として、亜鉛めっき鋼板の表面に各種の高粘度の潤滑油を塗布する方法が一般的に広く取り入れられている。しかし、この方法は、プレス成形前に潤滑油を塗布する作業、プレス成形後に脱脂する作業が必要である。そのため、コスト高になるほかプレス作業場の環境を悪くするなどの問題がある。

また、特開昭62-185883号のごとく、軟質なめっき層をもつ亜鉛めっき鋼板の表面にクロム酸化物や Fe-Znめっきを施し、表面を硬質化することにより、プレス成形時の型かじりを回

避させることが開示されている。

しかしながら、プレス成形性を代表するプレス破断現象を回避するうえにおいて、硬質な皮膜を付与するだけでは効果が期待されない。各種プレス成形性部品の防錆強化対策として、工業的にもっとも有効な手段として、各種の亜鉛めっき鋼板が多用される中で、プレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板の開発が強く要求されているところである。

本発明はこのような要求を有利に解決するためになされたもので、プレス成形時のプレス破断を大幅に改善できる亜鉛めっき鋼板を提供するものである。

(課題の解決するための手段)

本発明の特徴とするところは、(1) 亜鉛めっき鋼板の表面に酸化物皮膜を生成せしめた、プレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板。(2) 亜鉛めっき鋼板の表面に、ZnO を主体とする酸化膜を ZnO 量で 30 ~ 3000 塵/μm² (片面あたり) 形成せしめたプレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板 (3) 亜

擦力は大幅に低減できることは既知であり、通常、プレス成形には、一次防錆を兼ねて低粘度の油が使用される。低粘度の油では、金型と材料の接触面圧が高い場合、油膜が破壊されて金型と材料の直接接觸が起き摩擦力が増大する。このような状態において、摩擦の増大を抑制するには、油膜の保持能力が重要である。即ち、本発明においては、上記のごとく亜鉛めっき鋼板の表面に酸化物皮膜を存在させることにより、油膜の吸着性が増し、防錆油などの低粘度油においても高面圧下で油膜の保持が可能となり、摩擦力の増大を抑制する効果があることを見出した。

しかし、亜鉛めっき鋼板としては、溶融めっき法、電気めっき法、蒸着めっき法、溶射法など各種の製造方法によるものがあり、めっき組成としては純 Zn の他、Zn と Fe, Zn と Ni, Zn と Al, Zn と Mn など Zn を主成分として、耐蝕性など諸機能の向上のため 1 種ないし 2 種以上の合金元素および不純物元素を含み、また、SiO₂, Al₂O₃, などのセラミックス微粒子、TiO₂ などの酸化物、

鉛めっき鋼板のめっき層表面を電解酸化、浸漬酸化または塗布酸化処理により亜鉛または鉄を主体とする酸化物を形成せしめた亜鉛めっき鋼板 (4) めっき層表面が固相状態または、めっき層表面が合金化し粗面化後、加熱し ZnO を主体とする酸化膜を生成せしめることを特徴とする、亜鉛めっき鋼板の製造方法に関する。

(作用)

即ち、プレス成形時に発生する材料の破断は、材料の破断耐力が材料の流入抵抗力を上回る状態になった時発生する。材料の流入抵抗力は、材料の持つ変形抵抗の他、金型のダイスと、しづかえ間に発生する、滑動抵抗力から構成される。従って、材料の流入抵抗力を低減するためには、滑動抵抗力を低減させることが効果的である。この滑動抵抗力は、金型と材料が接觸する部位において相対的すべりを伴う時に発生する。滑動抵抗力は材料表面の凸部が、つぶされ力と金型と材料が接觸する部位の摩擦力によって構成される。材料と金型とが接觸する界面に油膜が存在すると、摩

擦力は大幅に低減できることは既知であり、通常、プレス成形には、一次防錆を兼ねて低粘度の油が使用される。低粘度の油では、金型と材料の接触面圧が高い場合、油膜が破壊されて金型と材料の直接接觸が起き摩擦力が増大する。このような状態において、摩擦の増大を抑制するには、油膜の保持能力が重要である。即ち、本発明においては、上記のごとく亜鉛めっき鋼板の表面に酸化物皮膜を存在させることにより、油膜の吸着性が増し、防錆油などの低粘度油においても高面圧下で油膜の保持が可能となり、摩擦力の増大を抑制する効果があることを見出した。

しかし、亜鉛めっき鋼板としては、溶融めっき法、電気めっき法、蒸着めっき法、溶射法など各種の製造方法によるものがあり、めっき組成としては純 Zn の他、Zn と Fe, Zn と Ni, Zn と Al, Zn と Mn など Zn を主成分として、耐蝕性など諸機能の向上のため 1 種ないし 2 種以上の合金元素および不純物元素を含み、また、SiO₂, Al₂O₃, などのセラミックス微粒子、TiO₂ などの酸化物、

有機高分子をめっき層中に分散させたもの、めっき層の厚み方向で单一組成のもの、連続的あるいは層状に組成が変化するもの、さらに複層めっき鋼板では、最上層が Fe や Ni を主成分として Zn, P など各種合金元素を含むものを用いることができる。例えば、溶融亜鉛めっき鋼板、鉄 - 亜鉛合金化溶融亜鉛めっき鋼板、亜鉛を主とするアルミニウム、鉄などの合金溶融亜鉛めっき鋼板、めっき層断面方向で下層が合金化されている合金化溶融亜鉛めっき鋼板（一般にハーフアロイと称する）、片面鉄 - 亜鉛合金化溶融亜鉛めっき層、他面溶融亜鉛めっき層からなるめっき鋼板、これらのめっき層上に電気めっき、蒸着めっき等により亜鉛、鉄、ニッケルを主成分とする金属をめっきした鋼板、あるいは、電気亜鉛めっき鋼板、亜鉛、ニッケル、クロム等合金電気めっき鋼板等、更に、单一合金層又は複層合金電気めっき鋼板及び、これらめっき層上に有機皮膜を被覆した、めっき鋼板、亜鉛および亜鉛含有金属の蒸着めっき鋼板等がある。その他、SiO₂, Al₂O₃, などのセラ

ミックス微粒子、 TiO_2 酸化物微粒子及び有機高分子などを亜鉛又は亜鉛合金めっき中に分散させた分散めっき鋼板がある。

本発明者らは、亜鉛めっき鋼板の種類の如何によらず、めっき鋼板の表面に酸化物皮膜を形成させることにより、プレス成形において、材料の流入抵抗力を顕著に低減できることを見出した。

次ぎに、このような亜鉛めっき鋼板の表面に形成せしめる酸化物としては、酸化物中に ZnO の他、例えばめっき層中に含有する成分元素又はそれらの酸化物などの化合物等を含有するものでも良い。また、陽極酸化などの電気化学処理において、処理液が含有する成分あるいは化合物を含んでも良い。

このような酸化物の生成量としては、酸化物中の ZnO 量(片面あたり)として、30～3000mg/m²である。 ZnO 量が30mg/m²未満では効果が少なく、また3000mg/m²超になると化成処理が困難になるため好ましくない。

このような酸化物は、例えば5%ヨウ素メタノ

に形成できる。

その具体的な方法としては、例えば、連続溶融亜鉛めっきの場合には、ライン内に合金化炉があり、この合金化炉内で露点調整などを加味して加熱することにより、また合金化処理する場合は、合金化完了後同様に、気水噴霧、水蒸気噴霧しながら、または高露点雰囲気として高温で反応させることにより、確実に生成させることが出来る。加熱処理条件としては、露点0℃の場合、加熱温度350℃以上で2秒以上の加熱で十分である。当然のことながら、露点がさらに高く維持できる場合は、低温または短時間処理で十分な酸化物量を得ることが出来る。

さらに、酸化物形成法としては、めっき後アルカリまたは酸性溶液中に浸漬酸化する方法、これら溶液をロールコートあるいはスプレーし酸化する方法、そのほかアルカリ、中性または酸性溶液中で電気化学的に酸化する方法なども有効な手段となる。

(実施例)

一ル溶液でめっき層を溶解し、抽出残渣を混合融剤(硝酸1、炭酸ナトリウム3)で融解した後、塩酸で溶解化してICPで分析した亜鉛量を ZnO 量に換算、又は、グロー放電分光法(GOS)により測定した最表面から1秒間の酸素積分強度値が1.0～10VS(片面当り)で、確実に把握することができる。

上記のごとき、 ZnO 皮膜は、亜鉛めっき鋼板片面のみに形成してもよいが、滑動抵抗力を効果的に低減するためには、処理面をダイス側にしてプレス成形することがよい。さらに効果を得るためにには、両面とも皮膜形成することにより成形性を一層高めることができる。

しかして、前記のごとき酸化物の生成方法としては、めっき後、めっき最表面が固相状態または、めっき層を加熱合金化する場合は、合金化が進行し、表面の粗面化が完了した後(最表面が α または δ 相の単層または両者が混在する状態、またはこれらに一部 γ 相が存在する状態)、高温での水との反応により ZnO を主体とする酸化物が確実

本発明の実施例を比較例とともに第1表に示す。

第 1 表

実施 目 態様	めっき鋼板 の種類	目付量 (g/m ²) 片面/他面	酸化膜 形成法	酸化膜量(片面/他面)		摺動抵抗 係数(R) 片面/他面
				ZnO (mg/m ²)	酸素強度 O:(V.S.)	
実施例 1	Gi 両面	50/50	A	110/120	1.3/1.3	0.55/0.60
実施例 2	片面AS, 他面Gi	40/80	A	130/70	1.4/1.1	0.52/0.62
実施例 3	AS 両面	100/100	A	110/130	1.3/1.4	0.48/0.50
実施例 4	AS 両面	70/70	A	150/170	1.5/1.6	0.45/0.50
実施例 5	AS 両面	70/70	B	1200/1100	4.4/4.2	0.35/0.34
実施例 6	AS 両面	60/60	A	60/75	1.0/1.1	0.42/0.46
実施例 7	AS 両面	45/45	AA	300/250	2.4/2.0	0.43/0.43
実施例 8	AS 両面	60/60	AA	280/300	2.2/2.4	0.46/0.47
実施例 9	AS 両面	80/80	AA	310/290	2.4/2.4	0.47/0.48
実施例 10	AS-E 両面	35/60	B	70/85	1.1/1.2	0.33/0.44
実施例 11	ZL-E 両面	23/23	B	65/75	1.0/1.1	0.30/0.33
実施例 12	EG 両面	60/60	C	1800/1900	6.3/6.4	0.65/0.63
実施例 13	エクセライト	23/23	B	1400/1500	4.6/4.7	0.32/0.30
実施例 14	ジンクライト	20/20	B	950/750	4.0/3.8	0.48/0.52
比較例 1	AS 両面	70/70	—	20/15	0.3/0.3	0.80/0.88
比較例 2	Gi 両面	50/50	—	10/12	0.2/0.2	0.90/0.98
比較例 3	AS-E 両面	30+3/60	—	23/18	0.4/0.3	0.50/0.87
比較例 4	ZL-E 両面	20+3/20+3	—	17/18	0.3/0.3	0.52/0.55
比較例 5	エクセライト	23/23	—	12/13	0.2/0.2	0.53/0.55
比較例 6	ジンクライト	20/20	—	17/21	0.3/0.4	0.75/0.80
比較例 7	EG 両面	20/20	—	17/21	0.3/0.4	0.99/0.95

注 1)： めっき鋼板の種類は、 AS： 溶融鉄 - 亜鉛合金化めっき鋼板（溶融亜鉛めっき後、 加熱処理して、 鉄分 7 ~ 13 %、 残亜鉛）、 Gi： 溶融亜鉛めっき鋼板、 EG： 電気亜鉛めっき鋼板、 エクセライト： 下層鉄 15 %、 残亜鉛（目付量 20 g/m²）、 上層鉄 85 %、 残亜鉛（目付量 3 g/m²）、 の電気めっき鋼板、 ジンクライト： ニッケル 12 %、 残亜鉛（目付量 20 g/m²）の電気めっき鋼板、 AS-E： 溶融鉄 - 亜鉛合金化めっき鋼板（AS）の上層に鉄 85 %、 残亜鉛（目付量 3 g/m²）を電気めっきしたもの、 ZL-E： ニッケル 12 %、 残亜鉛（ジンクライト）の上層に鉄 85 %、 残亜鉛（目付量 3 g/m²）を電気めっきしたもの、 鋼板厚はいずれも 0.80 mm の普通鋼である。

注 2)： 酸化膜形成法 A は、 Gi は溶融亜鉛めっき後表面が固相状態となった後、 大気雰囲気中で 350°C × 10 秒加熱した。 ASH、 溶融亜鉛めっき後、 板温 530°C × 12 秒で加熱し、 表面が粗面化が完了した直後に同様に 400°C × 3 秒の

加熱を施した。 いずれの場合とも酸化膜厚さの調整は水蒸気噴霧で板表面の露点（0 ~ 100°C）を調整することで行った。

注 3)： 酸化膜形成法 AA 法は、 A 法において、 板表面の露点（0 ~ 100°C）を調整する方法として気水噴霧方式を用いたものである。

注 4)： 酸化膜形成法 B 法は、 めっき後、 酸性溶液中に浸漬する方法で酸化膜の形成を行った。

注 5)： 酸化膜形成法 C 法は、 めっき後、 亜鉛イオンと酸化剤含有浴中で陰極処理する方法で酸化膜の形成を行った。

注 6)： 摺動抵抗係数は下記の条件で定量化した。 材料をアセトン溶液で超音波洗浄し、 十分な脱脂を行った後、 第 1 図に示す方法で摺動抵抗係数を求めた。 その測定条件は次の通りである。

第 1 図において、 1 は接触子、 2 は負荷荷重、 3 はロードセル、 4 は試験片、 5 はダイス、 6 は接触子の移動するモーターである。 F は摺動抵抗力である。

接触子①： 直径 10 φ, 材質 SKD11 焼き入れ材

負荷荷重(P)②: 1 kgf

接触子の移動速度: 2.8 mm/sec

接触子の移動距離: 80 mm

摺動抵抗力は第1図に示すように接触子に取付られたロードセルを介して計測。計測例を第2図に示す。摺動抵抗力Fは、接触面の摩擦状態により、辺り距離とともに図のように変動する。ここでは、摺動抵抗力(F: kgf)を最大と最小の平均をとり、摺動抵抗係数(R)を次式で定義した。

$$R = F / P$$

注7): 酸化膜中のZnO測定

5%ヨウ素メタノール溶液で、めっき層のみ溶解し、抽出残渣を混合融剤(硝酸1、炭酸ナトリウム3)で融解した後、塩酸で溶液化してICPで分析した亜鉛量をZnOに換算。

注8): 酸素強度(酸化膜中の酸素強度)

グロー放電分光法(GDS)により測定された最表面から1秒間の酸素の積分強度の値

注9): 実施例及び比較例ともめっき鋼板表面にバーカー興産(株)製NOx530F40(商品名)を1g/m²塗油した。

(発明の効果)

かくすることにより、プレス成形時の材料の流入抵抗力を大幅に低減することができ、成形品の破断不良現象を低減し、生産性が大幅に改善できる。

又プレス成形品の歩留を著しく向上することができる等の優れた効果が得られる。

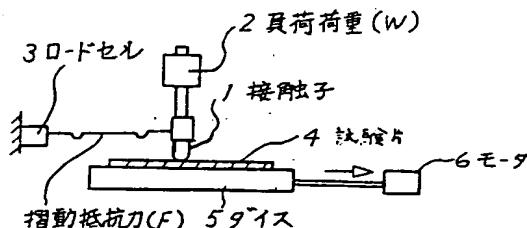
4. 図面の簡単な説明

第1図は、成形性の試験装置の説明図、第2図は摺動抵抗と摺動距離との関係を示す説明図である。

- | | |
|---------|--------|
| 1…接触子 | 2…負荷荷重 |
| 3…ロードセル | 4…試験片 |
| 5…ダイス | 6…モータ |

代理人 弁理士 吉島寧


第1図



第2図

